

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2) 平5-69420

⑬ Int.Cl.³
G 03 F 7/039
7/004
7/029
H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)10月1日

503

7352-4M H 01 L 21/30

301 R
発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ホトレジスト組成物およびt-置換オルガノメチルビニルアリールエーテル材料

⑯ 特 願 昭61-223978

⑰ 公 開 昭62-115440

⑱ 出 願 昭61(1986)9月24日

⑲ 昭62(1987)5月27日

優先権主張 ⑳ 1985年9月27日㉑ 米国(U S)㉒ 780,768

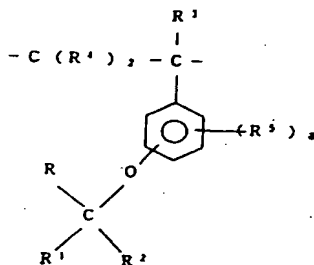
⑳ 発 明 者 ジェームズ・ビンセント アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ト・クリベロ
㉑ 出 願 人 マイクロサイ、インコ アメリカ合衆国 アリゾナ 85044 フェニックス、サウス・ボレイテッド ス 51 エステイア ストリート 10028
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 秀策
㉓ 審 査 官 深 津 弘

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 (A) 本質的に次式:



[式中のRはC₁₋₈アルキル基およびC₆₋₁₀アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹およびR²は同じか異なる一価のC₁₋₈アルキル基で、R³は水素およびC₁₋₈アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴は水素、C₁₋₈アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同じか異なるC₁₋₈アルキル基、Cl, Br, NO₂, CN, C₁₋₈アルコキシおよびC₁₋₈アルキルエステルから選られ、aは0-2に等しい]の化学結 20
合単位よりなるポリスチレン、

(B) 有効量のカチオン性光開始剤および

(C) 成分(A)1部当り10-95部の不活性有機溶剤

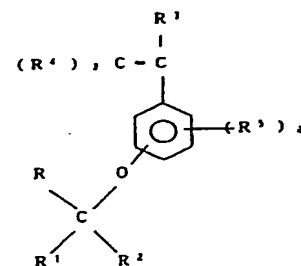
を含むホトレジスト組成物。

2 重合体が化学結合した4-t-ブトキシスチレン単位よりなる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

5 3 重合体が化学結合した4-t-ブトキシ-α-メチルスチレン単位よりなる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

4 光開始剤としてジアリールヨードニウム塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

10 組成物。
5 光開始剤としてトリアリールスルホニウム塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。



6 次式:

[式中のRはC₁₋₈アルキル基およびC₆₋₁₀アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹およびR²は同じか異なる一価のC₁₋₈アルキル基で、R³は水素およびC₁₋₈アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴は水素、C₁₋₈アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同じか異なるC₁₋₈アルキル基、Cl, Br, NO₂, CN, C₁₋₈アルコキシおよびC₁₋₈アルキルエステルから選られ、aは0-2に等しい]の化学結 20
合単位よりなるポリスチレン、

特公 平 5-69420

4

の不飽和エステルを開示し、これらはそれぞれイーストマン・コダック社 (Eastman Kodak) のホトレジストKPRおよびKMERである。

イトウらの米国特許第4491628号に、 α -ブチルエステルや α -ブチルカーボネートなどの反復側基を有するポリスチレンのような重合体を光開始剤と組合せて用いることが開示されている。紫外線に暴露すると酸が発生し、これがスチリル α -ブチルエステルまたはスチリル α -ブチルカーボネートを対応する塩基可溶性フェノールに転化する。増感剤の波長を変える増感剤をこのホトレジストに加えることもできる。イトウらのポジまたはネガ型ホトレジスト組成物は従来のホトレジストより著しく有利であるが、ポリ α -ブチルシカルボニルオキシスチレンまたは対応するポリ α -ブチルシカルボニルオキシ α -メチルスチレンを紫外線に暴露すると、二酸化炭素およびイソブチレンの両方、すなわち過剰量の気体状副生物が生成する。塩基水溶液に可溶な生成物または n -ヘキサンと塩化メチレンの混合物に可溶な生成物に転化でき、しかも過剰量の気体状副生物を発生しない、重合体材料を用いたポジまたはネガ型ホトレジスト組成物が得られれば望ましい。

本考案は、次式：

25

$$(2) \quad -C(R^4)_2-C(R^1)-C(R^3)-C(R^5)_a-O-C(R^1)(R^2)-R$$

〔式中のRはC₍₁₋₉₎アルキル基およびC₍₆₋₁₀₎アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹およびR²は同じか異なる一価のC₍₁₋₉₎アルキル基で、R³は水素およびC₍₁₋₉₎アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴は水素、C₍₁₋₉₎アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同じか異なるC₍₁₋₉₎アルキル基、Cl, Br, NO₂, CN, C₍₁₋₉₎アルコキシおよびC₍₁₋₉₎アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕の化学結合単位よりなる重合体。

発明の詳細な説明

発明の背景

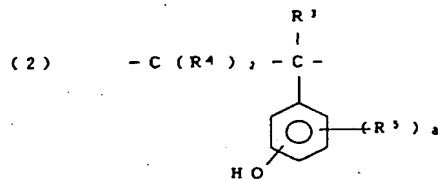
種々の感光性重合体を種々の光増感剤と組合せて用いて、紫外線照射時に重合体に架橋を起すことが行われており、このような重合体の例として、メルリ (Merrill) が米国特許第2948610号でアジド重合体を開示し、またミンスク (Minsk) が米国特許第2725372号でポリビニルアルコール

(1) $(R^4): C - C \begin{array}{c} R^3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} (R^5) \begin{array}{c} R \\ | \\ C \\ / \quad \backslash \\ R^1 \quad R^2 \end{array} O$

〔式中のRはC₁₋₉アルキル基およびC₆₋₁₄ア
リール基よりなる群から選ばれる一価の基で、
R¹およびR²は同じか異なる一価のC₁₋₉アルキル
基で、R²は水素およびC₁₋₉アルキルから選ばれ
る一価の基で、R⁴は水素、C₁₋₉アルキルおよび
これらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同
じか異なるC₁₋₉アルキル基、Cℓ, Br, NO₂,
CN, C₁₋₉アルコキシおよびC₁₋₉アルキルエ
テルから選ばれる、aは0-2に等しい〕のt-置
換オルガノメチルビニルアリールエーテル、例え
ばt-ブチルビニルアリールエーテルが重合で

5

き、得られる重合体が有効量のアリアルオニウム塩（後述）と組み合わせるとホトレジストとして使用できることを見出してなしたものである。こうして得られるホトレジストは、次式：

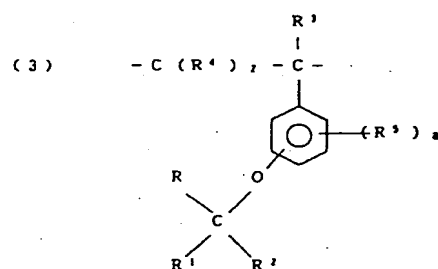


〔式中の R^3 、 R^4 、 R^5 および a は前記定義の通り〕の化学結合単位を多数有するポジ型ホトレジストに転化することができる。本質的に式(2)の化学結合単位よりなる塩基可溶性重合体を生成する結果として、有利なことには、イソブチレンのような不飽和オレフィンが生成し、イトウらのホトレジスト法で生じる二酸化炭素のような気体状副生物を余分に発生することはない。

発明の概要

本考案によれば、

(A) 本質的に次式：



〔式中の R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 および a は前記定義の通り〕の化学結合単位よりなるポリスチレン、

(B) 有効量のカチオン性光開始剤、および

(C) 成分(A) 1部当り10-95部の不活性有機溶剤を含むホトレジスト組成物が提供される。

R 、 R^1 、 R^2 および R^5 に含まれる一価のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルであり、 R^3 および R^4 に含まれる一価の基は、例えば、水素または R に含まれる C_{1-30} アルキルである。そのほかに R はフェニル、トリル、キシリルまたはこれらの置換

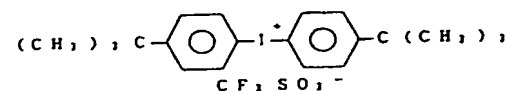
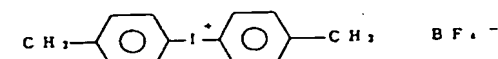
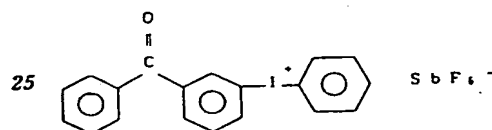
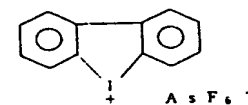
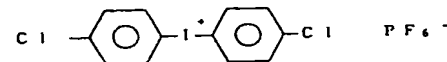
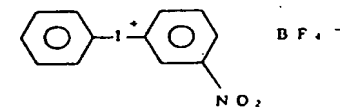
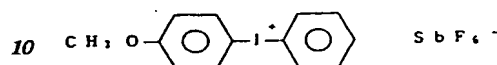
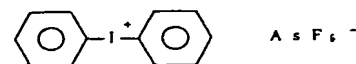
(3)

特公平5-69420

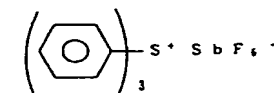
6

されたものとなり得、一方 R^5 はメトキシ、エトキシ、カルベトキシなどとなり得る。

本発明の実施にあたって使用できるカチオン性光開始剤は、例えばジアリアルヨードニウム塩であり、具体的には下記のものがある。



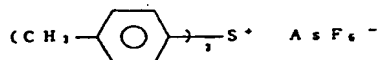
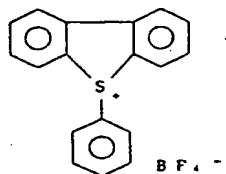
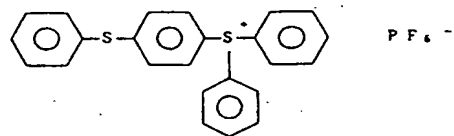
アリールスルホニウム塩も含まれ、その具体例には下記のものがある。



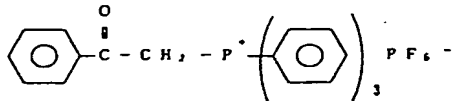
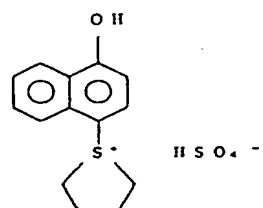
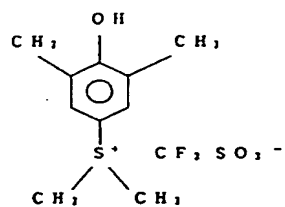
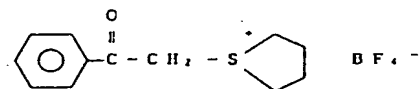
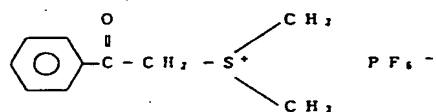
(4)

特公平5-69420

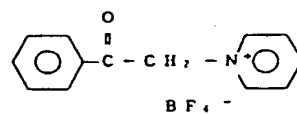
7



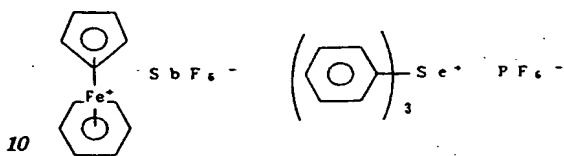
本発明の実施にあたって使用できる別のカチオン性開始剤は、例えば次のものである。



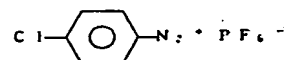
8



5

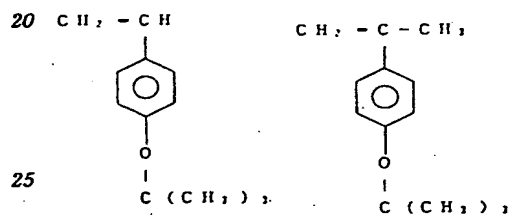


10

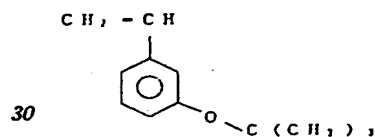


15 光開始剤の有効量は、前述した成分(A)、(B)および(C)のホトレジスト組成物の全重量に基づいて0.5-20重量%の光開始剤である。

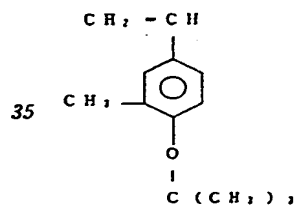
式(1)に含まれるトープチルビニルアリアルエーテルの具体例には次のものがある。



25



30



35

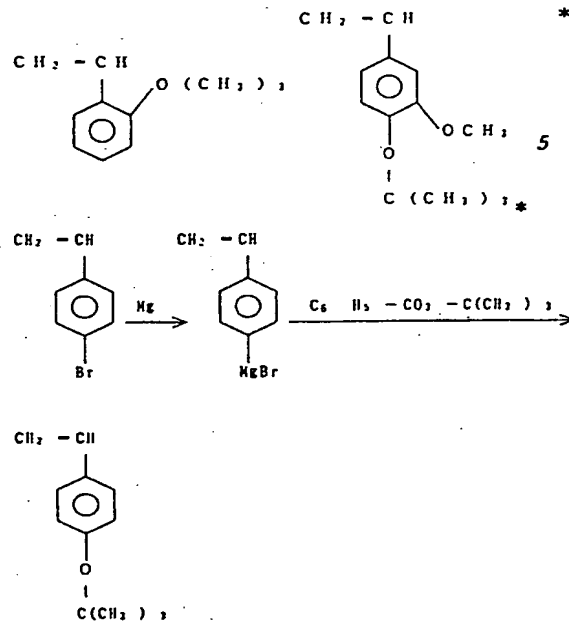
40

(5)

特公平5-69420

9

10



* 式(1)の α -ブチルアリールビニルエーテルを製造する好適な方法は、例えば次の通りである。

式(1)の α -ブチルビニルアリールエーテルを本質的に式(3)の化学結合単位よりなる重合体に重合させるには、有効量の重合触媒、例えば過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ラウロイル、過酸化ジクミル、 α -ブチルペルオキシビバレート、過酸化プロピオニルなどを用いて重合を行うことができる。重合触媒の有効量は、触媒と式(1)の範囲内の α -ブチルビニルアリールエーテルとの重量に基づいて0.1-5重量%の触媒である。式(1)の α -ブチルビニルアリールエーテルの重合は、窒素や貴ガスのような不活性雰囲気中で、不活性有機溶剤の存在下、25℃-180℃の範囲の温度で行うことができる。不活性有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、水、エタノール、シクロヘキサン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールなどが適用である。

本質的に式(3)の化学結合単位よりなる本発明のホトレジスト組成物と組合せて用い得る不活性有機溶剤としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、セロソルブアセテート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、クロロベンゼン、ジエチレングリコールジ

メチルエーテル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、ジオキサンなどが適当である。

特定の実施態様では、増感剤を本質的に式(3)の化学結合単位よりなるホトレジストと組合せて用いて、ホトレジストのスペクトル応答を長波長側へずらすことができる。これらの増感剤は、本質的に式(3)の化学結合単位よりなるポリスチレン、光開始剤および有機溶剤よりなるホトレジスト組成物の重量に基づいて、0.025-5重量%の量用いることができる。これらの増感剤の例には、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、アントラセン、ペリレン、ルベレン、ベンゾフェノン、アントラキノ、クリセン、アクリジンイエロー、9,10-ジフェニルアントラセン、9-エトキシアントラセン、ミヒラーケトン、ピレン、アントロン、チオキサントンがある。

本発明のホトレジスト組成物では、波長227-600nm(ナノメータ)の紫外線を用いた場合に、良好な結果が得られることを確かめた。しかし、場合によっては、電子ビームやX線も使用できる。ネガ型ホトレジストが望ましい場合には、ホトレジストを適当な支持体に標準のスピンキャスト法で塗布し、照射して酸触媒を遊離させた後、

(6)

特公平5-69420

11

希塩基水溶液の代りに有機溶剤の混合液、例えば n -ヘキサンと塩化メチレンを用いることができる。

当業者が本発明をうまく実施できるように、以下に実施例を限定としてではなく例示として説明する。部はすべて重量基準である。

実施例 1

窒素雰囲気下で激しくかきまぜながら、62.9g (0.34モル) の4-クロロスチレンおよび250mlの乾燥蒸留テトラヒドロフランを8.9g (0.37モル) のマグネシウム金属切り屑に、十分なテトラヒドロフランで切り屑をおおうようにして、滴加した。発熱反応を外部冷却により制御して温度を60℃以下に保った。発熱がやんだ後、反応混合物を60℃に0.5時間、マグネシウムの大部分が消費されるまで加熱した。塩-水浴を用いて反応混合物を0℃に冷却し、44g (0.23モル) の t -ブチルパーベンゾエートを80mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液を温度を0℃-5℃の間に維持するような速度で加えた。添加完了後、かきまぜながら2時間にわたって温度を25℃まで上昇させた。次に反応混合物を1000mlの3%塩酸に注入した。生成した油を200mlのエチルエーテルで数回、水溶液から抽出した。エーテル層を10%水酸化ナトリウム水溶液で2回洗い、次いで水で、洗液が中性になるまで洗った。次にエーテル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、回転エバポレータを用いてエーテルを除去した。残った黄白色の油に少量のイオノールを禁止剤として加え、生成物を分別蒸留した。沸点が45-46℃/0.03mmである4- t -ブトキシスチレンを収率20%で得た。プロトンNMRスペクトルを記録した。これは生成物の構造と一致していた。

元素分析

計算値 ($C_{12}H_{16}O$) C81.82%; H9.09%

実測値 C81.64%; H8.89%

0.03gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを5gの上記4- t -ブトキシスチレンに溶解した溶液を、窒素でバージした後、容器に密封した。混合液を密封条件下で70℃に18時間加熱した。固形物が得られ、これを塩化メチレンに溶解し、メタノール中で沈殿させた。生成物を小片に細断し、メタノールで洗い、減圧下80℃で12時間乾燥した。4.76gの生成物が得られ、これは収率

12

95.2%であった。製造法および塩化メチレン中でのGPC分析に基づいて、この生成物は $M_n = 181500g/\text{モル}$ および $M_w = 437000g/\text{モル}$ のポリ-4- t -ブトキシスチレンであった。この重合体のガラス転移温度は103℃であった。

実施例 2

実施例1の手順を繰返したが、本例では16.9g (0.70モル) のマグネシウム金属および100g (0.66モル) の4-クロロ- α -メチルスチレンを200mlのテトラヒドロフランに溶解して用いた。少量のヨウ化メチルを加えてグリニヤール反応を開始した。反応混合物を12時間還流した後、0℃で85gの t -ブチルパーベンゾエートを300mlのエチルエーテルに溶解した溶液を滴加した。4, 4'-ジイソプロベニルビフェニルと同定される結晶生成物を油から分離し、混合物を濾過し、メタノールで洗ってこの油を回収した。メタノールをストリッピングした後、分別蒸留により4- t -ブトキシ- α -メチルスチレンを、沸点65-68℃/0.03mmの無色の液体として収率69.3%で単離した。

4- t -ブトキシ- α -メチルスチレンのカチオン重合を、窒素雰囲気中の密封条件下で、3.5gの4- t -ブトキシ- α -メチルスチレン、1mlの1, 2-ジクロロエタンおよび0.04gの4-メトキシジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートで行った。混合物を-28℃から-50℃に冷却し、450ワットのハノビア (Hanovia) 中圧水銀アークランプを用いて1時間照射した。照射後、粘稠な重合体混合物を-30℃で0.5時間静置し、次いでメタノール中で沈殿させた。重合体を濾過し、メタノールで洗い、次いで真空中で乾燥し、 $M_n = 10173g/\text{モル}$ および $M_w = 15495g/\text{モル}$ のポリ-4- t -ブトキシ- α -メチルスチレン0.8gを得た。

実施例 3

実施例1をすべての点について繰返したが、本例では4-クロロスチレンの代りに3-プロモスチレンを用いた。3- t -ブトキシスチレンである生成物を分別蒸留により精製し、沸点50-52℃/0.05mmの純粋な単量体を次の重合に用いた。0.36gの2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルと15.0gの3- t -ブトキシスチレンの混合物を窒素下で重合フラスコに密封した。重合を70℃で18

(7)

特公平5-69420

13

時間行つた。重合体を実施例1に記載した通りに単離した。

実施例 4

0.5gのポリ-4-*t*-ブトキシスチレン、0.1gのジ(4-*t*-ブチルフエニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートおよび7mlのグライムよりなる溶液を、数個の直径3インチのシリコンウエーハにスピンコートした。次にウエーハを100℃で30分間焼付け、次に金属接点材およびGE H3T7中圧水銀アークランプを用いてプリントした。2秒間の照射後、100℃で5秒間の後焼付けを行つた。ウエーハを1.6N NaOHに1分間浸漬することによりウエーハを現像した。鮮明な輪郭のはつきりしたポジイメージが得られた。

ポリ-4-*t*-ブトキシ- α -メチルスチレンに基づくホトレジストを用いて、上記と同じ手順を繰返した。最初にシリコンウエーハを5秒間照射し、100℃で10秒間の後焼付けをし、1.6N NaOHで1分間現像することにより、ポジトーンのイメージが得られた。

実施例 5

14

0.5gのポリ-4-*t*-ブトキシスチレン、0.2gのジ(4-*t*-ブチルフエニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、0.0037gのペリレンおよび5mlのグライムを含有するホトレジスト溶液を製造した。この溶液を直径4インチのシリコンウエーハにスピンコートし、100℃で30分間焼付けた。多重密度マスク付きのパーキン・エルマー(Perkin Elmer)111投影アライナを用いてウエーハを露光した。n-ヘキサンとクロロホルムの3:1混合液を用いて、ウエーハをネガモードで現像した。走査速度320で最良の結果が得られた。1.5 μ mまでのラインを解像し、2.5 μ mのラインで解像度良好であつた。

上述した実施例は、ホトレジスト組成物をマスクするのに用い得る極めて多数の変数ならびにアルケニルアリアルエーテルおよびそれから得られる重合体のごく一部に関するものであるが、本発明は、実施例に先立つ説明からわかるように、はるかに広い範囲のホトレジスト組成物ならびにこの組成物の製造に用いるアルケニルアリアルエーテル材料に関することを理解すべきである。